6

NOTICE

SUR LES

TITRES

ET

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE

M. É. JUNGFLEISCH

PROFESSEUR A L'ÉCOLE DE PHARMACIE, LAURÉAT DE L'INSTITUT (PRIX JECKER)
PRÉSIDENT DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

CANDIDAT A L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
(SECTION DE PHYSIQUE ET CHIMIE MÉDICALES)

PARIS
IMPRIMERIE ARNOUS DE RIVIÈRE
26, RUE RACINE, 26

1879

NOTICE

SUR LES

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

DE M. É. JUNGFLEISCH

Les travaux scientifiques de M. Jungfleisch ont été divisés en quatre parties.

La première, comprend les recherches relatives à des sujets divers de chimie minérale.

La seconde est formée par les recherches faites sur différents points de chimie organique.

Dans la troisième, on a réuni une assez longue série de travaux sur les dérivés chlorés de la benzine. Les publications qui la composent se font suite et constituent un ensemble; il a paru nécessaire de les rassembler.

La quatrième partie enfin contient les mémoires relatifs à l'étude des substances affectées de dissymétrie moléculaire et à la production synthétique des matières douées du pouvoir rotatoire. Ces travaux sont étroitement liés les uns aux autres et conduisent à des résultats importants pour la chimie biologique.

PREMIÈRE PARTIE

TRAVAUX DIVERS DE CHIMIE MINÉRALE

I. — RECHERCHES SUR LE ROLE QUE JOUENT CERTAINS OXYDES MÉTALLIQUES DANS LA PRÉPARATION DE L'OXYGÈNE AU MOYEN DU CHLORATE DE POTASSE.

Journal de pharmacie et de chimie, 4e série, t. XIV, p. 130.

On sait que la décomposition du chlorate de potasse par la chaleur s'effectue dans des conditions qui rendent difficile la préparation de l'oxygène au moyen de ce sel pur. On a observé depuis longtemps que cette décomposition s'effectue au contraire d'une manière trés-favorable à la préparation réguliére de l'oxygène, quand on ajoute au chlorate de potasse certains oxydes métalliques, l'oxyde de manganèse, par exemple. Diverses interprétations ont été données de l'action spéciale ainsi exercée par l'oxyde de manganése, et, le plus souvent, on l'a attribuée à une *influence catalytique*, on l'a regardée comme une *action de contact.* Autrement dit, l'explication restait à trouver; le travail en question a eu pour but de la faire connaître.

Le manganèse forme avec l'oxygène plusieurs combinaisons. Les moins oxygénées sont basiques. Les plus oxygénées, les acides manganiques et permanganiques, ne sont stables que combinées avec les bases : l'acide manganique se détruit quand on veut l'isoler, l'acide permanganique se décompose sous l'influence d'une faible élévation de température.

Si dans le chlorate de potasse fondu et maintenu à une température

peu supérieure à son point de fusion, on projette, en petite quantité, les divers oxydes de manganèse, on observe pour chacun d'eux des phénomènes particuliers. Avec le protoxyde, l'oxyde salin et le sesquioxyde, des réactions vives s'effectuent, de l'oxygène se dégage en abondance et la masse fondue prend une belle coloration pourpre montrant nettement la formation de l'acide permanganique (1). Quand on ajoute une trop grande quantité d'oxyde métallique, sa coloration intense cache celle du permanganate. Une trace d'un sel de manganèse produit le même phénomène. Avec le bioxyde de manganèse, si ce corps est pur et la température du chlorate peu supérieure au point de fusion, on n'observe aucune coloration et le dégagement d'oxygène est peu marqué, mais si l'on élève davantage la température, le bioxyde se détruit sous l'influence de la chaleur, et la décomposition du chlorate s'effectue en même temps qu'apparaît la coloration pourpre caractéristique de la formation de l'acide permanganique.

Ces observations permettent d'expliquer l'action des oxydes du manganèse sur la décomposition du chlorate de potasse : au contact de ce sel, et dès la température de fusion, quand on opère avec les premiers, il se forme de l'acide permanganique qui, ne trouvant pas d'alcali susceptible de le rendre stable par formation d'un sel, se décompose en donnant de l'oxygène et un oxyde inférieur. Ce dernier peut effectuer de nouveau et indéfiniment la même action, ce qui permet de comprendre comment une trace d'oxyde métallique peut provoquer le dégagement de quantités d'oxygène illimitées. Si l'on ajoute un peu de potasse, le dégagement gazeux s'arrête : c'est la préparation du permanganate de potasse. Quant aux petites proportions de permanganate alcalin qui colorent le chlorate de potasse fondu et qui deviennent si nettement visibles quand on n'ajoute pas trop d'oxyde, elles sont formées aux dépens de la potasse qui correspond au chlore toujours entraîné avec l'oxygène dans la décomposition.

(1) Le phénomène est tellement net et brillant que l'expérience se fait aujourd'hui dans les cours de chimie.

D'ailleurs, les oxydes de fer, de chrome et de cuivre qui produisent par oxydation des peroxydes instables, donnent lieu à des faits analogues, et provoquent la décomposition du chlorate de potasse.

L'action des oxydes de manganèse sur la décomposition du chlorate de potasse doit donc s'expliquer de la même manière que celles des oxydes de nickel, de cobalt, etc., sur les solutions d'hypochlorite de chaux, et sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir l'hypothèse de la *force catalytique*.

II. — EXTRACTION DU GALLIUM.

En commun avec M. Lecoq de Boisbaudran.

(*Comptes rendus*, t. LXXXVI, p. 475. — Voir aussi *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. XXVII, p. 49 et 144.

La belle découverte du gallium par M. Lecoq de Boisbaudran a été faite dans des blendes qui ne renferment que des quantités presque infinitésimales du nouveau métal. Les minéraux examinés depuis au point de vue de leur teneur en gallium, n'ont encore fait connaître aucun minerai beaucoup plus riche que les premiers. Cette rareté, qui ajoute au mérite de M. Lecoq de Boisbaudran, n'a permis à ce savant de préparer avec des difficultés énormes que quelques décigrammes du nouveau métal. On s'est proposé ici de chercher une méthode d'extraction du gallium, permettant de le retirer plus facilement des minerais pauvres actuellement connus.

Le point de départ a été le suivant. Devant, pour obtenir des quantités notables de métal, traiter des milliers de kilogrammes de minerai et employer par suite des poids énormes de réactifs coûteux, il était indispensable d'annexer cette préparation à la fabrication d'un produit commercial auquel la blende gallifère pût servir de matière première : la fabrication du sulfate de zinc a paru être dans des conditions favorables.

Des difficultés particulières se présentaient donc dans ce travail, la recherche scientifique se trouvant subordonnée aux exigences industrielles.

Il était tout d'abord nécessaire de trouver une réaction capable de transformer la blende en sulfate de zinc, tout en isolant les traces de gallium et les accumulant dans un résidu aussi peu volumineux que possible; de plus, cette réaction devait être assez simple et pratique pour ne pas entraver la fabrication.

On est arrivé au résultat cherché par le procédé suivant : La blende, transformée en oxyde de zinc par le grillage, est traitée à chaud par une quantité d'acide sulfurique suffisante pour dissoudre presque tout le zinc, en laissant cependant subsister dans la masse assez de sous-sulfate de ce métal pour que la solution bouillante filtrée se trouble par l'eau froide : on obtient ainsi, d'une part, du sulfate de zinc commercial en solution, et de l'autre, un résidu contenant tout le gallium.

Le traitement auquel ce résidu a été soumis fut long et pénible; il n'avait d'ailleurs été adopté qu'après des essais fort nombreux. On dira seulement ici que, dans une première opération, en partant de 4,300 kilogrammes de blende de Bensberg, on a pu obtenir 62 gr. du nouveau métal, quantité relativement considérable qui permettra d'établir les principaux points de son histoire.

On peut, d'après ces expériences, évaluer à 1/60,000 la teneur en gallium du minerai de Bensberg. L'extraction d'un élément, même bien connu, présente toujours des difficultés lorsqu'il est aussi peu abondant, mais dans le cas actuel ces difficultés se trouvaient singulièrement augmentées, les propriétés du corps à isoler étant encore fort imparfaitement connues.

III. — OBSERVATIONS SUR LE GALLIUM.

En commun avec M. Lecoq de Boisbaudran.
Comptes rendus, t. LXXXVI, p. 577.

Cette note est consacrée à l'étude de certaines propriétés et de diverses réactions du galium. On y décrit notamment la forme cristalline et les propriétés physiques du métal et on y indique la préparation de ses chlorures bromures et iodures anhydres.

IV. — SUR LA PRÉPARATION DE L'INDIUM.

Bulletin de la Société chimique. — Procès-verbal de la séance du 19 décembre 1878.

L'indium est encore actuellement un métal fort rare et insuffisamment connu. Il existe cependant des minerais abondants qui le contiennent en quantités notables, mais les méthodes d'extraction actuellement pratiquées sont très-coûteuses et pénibles. Le procédé indiqué dans cette communication permettra de séparer facilement et économiquement l'indium des substances avec lesquelles il se trouve.

La blende à indium étant grillée et transformée en oxyde, on la traite en présence de l'eau, à l'ébullition, par une quantité limitée d'acide sulfurique. Autrement dit, on commence le traitement comme dans la méthode de préparation du gallium indiquée plus haut. Le résidu contient un peu d'indium mélangé à une masse énorme de matières étrangères : on le dissout dans l'acide sulfurique ou chlorhydrique, on réduit les persels par des lames de zinc ou l'acide sulfureux, et on précipite dans la liqueur franchement acide les métaux séparables par l'hydrogène sulfuré.

Après filtration, on neutralise partiellement par du carbonate de soude de manière à ce que la solution contienne encore un peu d'acide libre, assez peu pour qu'elle fournisse du sulfure de zinc sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, mais en quantité sensible cependant pour que le même réactif n'y précipite pas le fer ou les métaux analogues. On y verse alors en agitant du monosulfure de sodium qui précipite du sulfure de zinc à peu près blanc entraînant tout l'indium à l'état de sulfure. On arrête la précipitation quand une nouvelle quantité de sulfure formée ne contient plus d'indium. Le précipité lavé, dissous dans un acide et soumis à une précipitation fractionnée donne de l'oxyde d'indium brut qu'on purifie par la méthode de M. Bayer. Il arrive pendant les additions de sulfure de sodium que la liqueur se neutralise par suite d'un dégagement d'acide sulfhydrique ; on en est averti immédiatement par la préci-

pitation du sulfure noir de fer dont la coloration sert de guide pour régler l'état de la liqueur : il suffit en effet d'ajouter un peu d'acide sulfurique pour ramener la solution au degré convenable d'acidité.

Ce mode opératoire sépare le gallium en même temps que l'indium; ces deux métaux peuvent ensuite être isolés facilement. Il est également avantageux pour la préparation du gallium.

DEUXIÈME PARTIE

TRAVAUX DIVERS DE CHIMIE ORGANIQUE

I. — SUR LES DÉRIVÉS ALCOOLIQUES DU THYMOL.

[*Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. IV, p. 17.

A l'époque à laquelle ce travail a été fait, le thymol n'était connu que par les recherches de M. Lallemand. Il a semblé intéressant de savoir si le thymol, que ces observations tendent à faire regarder comme un phénol, peut en effet donner les principales combinaisons qui caractérisent cette fonction chimique, et notamment les éthers mixtes analogues au phénéthol et à l'anisol de M. Cahours. C'est ce que l'expérienee a confirmé. L'éthyl-thymol, qui fait plus particulièrement l'objet de ce travail a été obtenu par la réaction de l'éther iodhydrique sur le thymol sodé, ses propriétés physiques ont été comparées à celles de son homologue, le phénéthol.

II. — SUR QUELQUES FAITS RELATIFS A L'HISTOIRE DE L'HYDRATE DE CHLORAL.

En commun avec MM. Roucher et Lebaigue.

Journal de pharmacie et de chimie, 4e série, t. XI, p. 208.

Après la découverte des propriétés thérapeutiques de l'hydrate de chloral par M. Liebreich, on s'est appliqué de divers côtés à étudier la préparation de ce composé, ainsi que ses propriétés chimiques. Des opinions contradictoires ayant été émises à ce sujet devenu im-

portant pour la pratique pharmaceutique, les auteurs de ce travail ont, à l'instigation de la Société de pharmacie, fait une série d'expériences susceptibles de fixer les idées sur quelques-uns des points en discussion. Les résultats obtenus confirment pleinement les faits annoncés par M. Personne; il n'y a pas lieu dès lors de s'y arrêter davantage ici. Il suffit d'ajouter que, tout en confirmant des observations antérieures, ces recherches ont établi un certain nombre de données nouvelles relatives à l'hydrate et à l'alcoolate de chloral.

III. — SUR LA PRÉPARATION DE L'ACIDE BIBROMO-SUCCINIQUE.

Journal de pharmacie et de chimie, 4e série, t. XVII, p. 308.

Communication à la Société de pharmacie sur les conditions de formation de l'acide bibromo-succinique et sur les produits qui prennent naissance en même temps que lui.

IV. — SUR LA PRÉPARATION DU SULFOVINATE DE SOUDE.

Journal de pharmacie et de chimie, 4e série, t. XVII, p. 312.

Communication faite à la Société de pharmacie.

V. — SUR LE DOSAGE DU CHLORE DANS LES MATIÈRES ORGANIQUES.

Bulletin de la Société chimique, nouvelle série, t. V, p. 402.

Communication faite à la Société chimique et relative aux erreurs que peut occasionner la méthode de M. Carius.

Certaines substances organiques, et notamment les composés aromatiques, ne sont que difficilement détruites par l'acide chromique en présence de l'acide nitrique. Si, en chauffant fortement et pendant longtemps dans des tubes placés horizontalement le mélange de la substance à analyser avec les réactifs, on arrive dans le plus grand nombre des cas à un résultat satisfaisant, il n'en est pas de même lorsque les tubes sont chauffés dans la position verticale. Ce change-

ment en apparence insignifiant a souvent les conséquences suivantes : l'acide chromique s'accumule à la partie inférieure du tube et s'isole de l'acide nitrique ; il peut, dés lors, être décomposé par la chaleur en donnant du chromate de protoxyde de chrome insoluble qui, restant mélangé à la combinaison argentique que l'on pèse, vient fausser les résultats. De plus, dans ces circonstances, la destruction de la matière organique est le plus souvent incompléte.

VI. — SUR L'ÉTHER PHÉNYL-PHOSPHORIQUE.

Bulletin de la Société chimique, nouvelle série, t. IX, p. 346.

Communication restée inédite sur la préparation et les propriétés de l'éther phényl-phosphorique.

L'éther phényl-phosphorique peut être obtenu très-facilement en dissolvant du perchlorure de phosphore dans un léger excès de phénol liquéfié par une douce chaleur et versant le mélange dans un vase plein d'eau. Une réaction énergique s'effectue ; sous l'influence de l'eau, le chlorure de phosphore donne de l'acide phosphorique qui éthérifie le phénol. Il se précipite au fond de l'eau un liquide huileux se solidifiant par le refroidissement si l'excès de phénol n'a pas été trop grand, et dans tous les cas aprés qu'on l'a débarrassé de cet excès par agitation avec une liqueur alcaline. On a ainsi un rendement considérable : le produit est obtenu pur, en cristaux volumineux et incolores, par une seule cristallisation.

Cette méthode peut être appliquée pour préparer d'autres éthers analogues des phénols.

VII. — ÉTUDES COMPARATIVES SUR LA BENZINE PERCHLORÉE, LA NAPHTALINE PERCHLORÉE ET LE CHLORURE DE JULIN.

En commun avec M. Berthelot.

Annales de chimie et de physique, 4e série, t. XV, p. 330. — *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. IX, p. 448.

On a désigné pendant longtemps, sous le nom de chlorure de Julin, un chlorure de carbone obtenu pour la première fois, par

hasard, par Julin et reproduit depuis dans différentes circonstances. Des opinions contradictoires ayant été émises sur la nature de ce beau composé, on s'est proposé de résoudre la question par une comparaison attentive de ses propriétés et de celles des autres chlorures de carbone avec lesquels il serait possible de le confondre.

Les expériences ont porté sur la benzine perchlorée, sur la naphtaline perchlorée, sur les chlorures de carbone provenant de la décomposition pyrogénée du chloroforme et du perchlorure de carbone.

La naphtaline perchlorée dont il s'agit ici a été obtenue en faisant agir d'abord le chlore sur la naphtaline, et épuisant ensuite l'action du chlore avec le chlorure d'antimoine. Elle semble différente de celle décrite par Laurent, et cristallise en beaux prismes volumineux très-nets.

La comparaison des propriétés physiques a été faite principalement pour les points de fusion, les points d'ébullition, les solubilités et les formes cristallines. On a étudié également un certain nombre de réactions. Entre autres, en faisant agir l'hydrogène sur la benzine perchlorée à haute température on a isolé un carbure d'hydrogène nouveau.

Ces recherches ont établi l'identité du chlorure de Julin et de la benzine perchlorée.

VIII. — SUR LA RÉDUCTION DES COMPOSÉS NITRÉS PAR LES SELS DE PROTOXYDE D'ÉTAIN.

Bulletin de la Société chimique, nouvelle série, t. X, p. 81.
Voir aussi à ce sujet : *Journal de pharmacie et de chimie*, 4e série, t. XXVIII, p 520 et *Recherches sur les anilines chlorées*, Thèse de l'École de pharmacie, 1869.

Lorsqu'on fait agir sur un composé nitré un mélange d'étain et d'acide chlorhydrique, ce composé est transformé en dérivé ammoniacal. La réaction ne paraît pas effectuée directement par l'hydrogène qui prend naissance, mais bien par le protochlorure d'étain formé, lequel, en présence de l'acide chlorhydrique, se change en perchlorure : enfin le perchlorure lui-même est ramené par l'étain en excès à l'état de protochlorure.

La réduction s'opère très-bien, en effet, quand on emploie directement le protochlorure d'étain en quantité suffisante, et additionné d'acide chlorhydrique, mais non d'étain : le sel d'étain passe au maximum. Si on met en présence un excès du dérivé nitré, le proto sel se transforme entièrement : des chlorures doubles d'anilines chlorées et d'étain au maximum ont pu être obtenus par ce moyen.

Cette réaction possède une telle netteté qu'elle a été mise à profit récemment par M. Limpricht pour doser volumétriquement la vapeur nitreuse dans les composés nitrés. (Voir à ce sujet le *Journal de pharmacie et de chimie*, 4e série, t. XXVIII, p. 353.)

IX. — RECHERCHES SUR L'INULINE.

En commun avec M. Lefranc.

Bulletin de la Société chimique, nouvelle série, t. XII, p. 83.

Communication à la Société chimique des premiers résultats d'un travail relatif à l'inuline retirée de l'*Attractylis gummifera*, et aux matières sucrées qu'elle fournit en s'hydratant.

X. — SUR LES LOIS QUI PRÉSIDENT AU PARTAGE D'UN CORPS ENTRE DEUX DISSOLVANTS.

En commun avec M. Berthelot.

Comptes rendus, t. LXIX, p. 338.

Les chimistes ont souvent occasion d'extraire un corps dissous dans une liqueur, en agitant celle-ci avec un autre liquide, non miscible au premier et qui opère en vertu d'une action purement physique. L'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone sont ainsi employés pour extraire et parfois même pour doser les corps dissous dans d'autres véhicules. On s'est proposé dans ce travail de déterminer les lois qui président à cette extraction, lois intéressantes, non-seulement pour la pratique des analyses, mais aussi au point de vue plus général de la mécanique moléculaire : en effet, leur connaissance conduit à établir un caractère spécifique

propre aux principes définis ; elle permet aussi d'aborder, par une méthode nouvelle, les questions si obscures qui concernent l'état des sels mélangés, c'est-à-dire le partage des bases entre les divers acides dans les dissolutions.

Onze systèmes différents ont été étudiés : iode et brome en présence de l'eau et du sulfure de carbone ; acides succinique, malique, tartrique, oxalique, acétique, benzoïque, sulfurique et chlorhydrique, et ammoniaque en présence de l'eau et de l'éther. Ils ont été choisis de façon à embrasser les principaux cas qui peuvent se présenter. En général, on dissolvait le corps mis en expérience dans l'un des liquides, on ajoutait un certain volume de l'autre liquide, et l'on agitait à plusieurs reprises le mélange maintenu à température fixe.

Quelle que soit la grandeur de la solubilité d'un corps dans un des dissolvants, quel que soit l'excès du volume de ce dissolvant, il ne se dissout jamais en totalité dans celui-ci à l'exclusion de l'autre ; le corps soluble se partage toujours suivant une relation simple.

Les quantités dissoutes par un même volume des deux liqueurs sont dans un rapport constant, indépendant des volumes relatifs des deux dissolvants, mais dépendant de la concentration et de la température. Ce rapport a été désigné sous le nom de *coefficient de partage*. Il résulte de là qu'un corps étant partagé entre deux dissolvants, la quantité dissoute dans l'unité de volume de l'un des liquides détermine la quantité dissoute dans l'unité de volume de l'autre.

Le coefficient de partage change avec la température, mais suivant une progression lente. Il varie avec la concentration des liqueurs, mais la variation n'est pas proportionnelle au poids dissout ; elle suit une progression plus leute.

XI. — SUR LES CHLORURES D'ACÉTYLÈNE ET SUR LA SYNTHÈSE DU CHLORURE DE JULIN.

En commun avec M. Berthelot.

Comptes rendus, t. LXIX, p. 542.

L'énergie extrême avec laquelle le chlore agit sur l'acétylène, dont il détermine en général l'inflammation, a opposé des difficultés parti-

culières à l'étude des dérivés chlorés de l'acétylène. La connaissance de ces dérivés emprunte cependant une importance théorique assez grande aux relations de l'acétylène avec les autres carbures.

En substituant à l'emploi du chlore libre, celui du chlore déjà combiné à un composé qui peut l'abandonner facilement, c'est-à-dire celui du perchlorure d'antimoine, la difficulté a pu être tournée; on est parvenu ainsi à préparer régulièrement les deux chlorures d'acétylène, et on a pu dès lors faire connaître leurs propriétés et leurs réactions.

Quand on dirige un courant d'acétylène dans du perchlorure d'antimoine, le gaz est absorbé avec un vif dégagement de chaleur. Une combinaison se produit sous forme de beaux cristaux volumineux présentant la composition $C^4H^2.SbCl^5$. Ce composé est très-altérable : l'eau et la chaleur le détruisent; aussi est-il nécessaire, pendant sa préparation, d'empêcher une trop grande élévation de température. Si on le chauffe seul, une réaction énergique se développe et donne naissance à du protochlorure d'antimoine et à du protochlorure d'acétylène $C^4H^2Cl^2$. Opère-t-on au contraire sur le composé dissous dans un excès de perchlorure d'antimoine, une réaction plus violente encore que la précédente, produit du protochlorure d'antimoine et du perchlorure d'acétylène $C^4H^2Cl^4$.

Le perchlorure d'acétylène, sous l'influence de la potasse alcoolique, se détruit en formant du protochlorure d'acétylène chloré $C^4HCl.Cl^2$. Chauffé seul vers 300° il donne d'abord le même produit, puis, par une décomposition plus profonde, non pas l'acétylène bichloré, mais bien son polymère, la benzine perchlorée.

XII. — SUR LES COMPOSÉS ORGANIQUES NITRÉS EMPLOYÉS COMME SUBSTANCES EXPLOSIVES.

Bulletin de la Société chimique, nouvelle série, t. XV, p. 2.

Communication faite à la Société chimique et restée inédite, mais citée par M. Berthelot dans son mémoire sur la force de la poudre et des matières explosibles. (*Annales de chimie et de physique*, 4e série, XXIII, p. 258).

On obtient des effets dynamiques très-différents avec des matières telles que la nitroglycérine, le fulmi-coton, etc., quand on fait varier le mode d'inflammation de ces substances. M. Abel a expliqué ces variations par des considérations purement mécaniques. Les phénomènes chimiques dont il est indispensable de tenir compte modifient cependant d'une manière considérable les conditions de l'explosion. Si les substances de ce genre, au lieu d'être portées instantanément par l'amorce à la température élevée qui provoque leur combustion complète, sont portées seulement à des températures inférieures; elles subissent des décompositions partielles, variables avec ces températures, perdent des vapeurs nitreuses notamment et, dès lors, dans une combustion ultérieure, donnent lieu à des réactions diverses engendrant des effets dynamiques divers.

XIII. — SUR LA PRÉPARATION DE L'ACÉTYLÈNE

Bulletin de la Société chimique, nouvelle série, XVII, p. 145.

XIV. — SUR LA PRÉPARATION DE L'ACIDE GLYCÉRIQUE.

Bulletin de la Société chimique, nouvelle série, t. XVII, p. 242.

Communication faite à la Société chimique.

Le procédé de préparation de l'acide glycérique généralement suivi peut être avantageusement modifié. On oxyde la glycérine par l'acide nitrique, comme l'a indiqué M. Debus. On étend d'eau le produit de la réaction et on le neutralise par un alcali, puis on le rend acide par l'acide acétique. On précipite d'abord l'acide oxalique par l'acétate neutre de plomb et, dans la liqueur filtrée et chaude, on joute de l'acétate basique de plomb, en évitant un excès de ce réactif; le glycolate de plomb insoluble à chaud se précipite et l'eau mère filtrée à l'ébullition abandonne par refroidissement du glycérate de plomb cristallisé.

TROISIÈME PARTIE

RECHERCHES SUR LES DÉRIVÉS CHLORÉS DE LA BENZINE

La longue suite de recherches que l'on a résumées ici n'a pas été entreprise seulement pour compléter l'histoire de la benzine, corps d'une importance fondamentale, puisqu'il est la base de cet ensemble de substances que l'on a appelé *Série aromatique*, on s'est en même temps proposé d'examiner, dans une série de composés bien définis quant à leur caractère et à leur origine, divers problèmes généraux de philosophie chimique.

L'un de ces problèmes concerne les relations qui existent entre les propriétés physiques des corps et leur composition chimique : la substitution graduelle du chlore à l'hydrogène, celle de la vapeur nitreuse, dans une nombreuse série de corps bien définis, fort stables et, pour la plupart, cristallisés, offre sous ce rapport des facilités et un intérêt tout particuliers. On est ainsi parvenu à certaines relations entre la composition chimique, la densité, le point de fusion, le point d'ébullition, etc., relations dont les unes confirment des faits déjà connus, en les présentant sous une forme nouvelle, mais dont les autres, plus inattendues, indiquent une différence générale entre les substitutions opérées par nombres pairs ou impairs d'équivalents.

On s'est encore proposé d'apporter quelques renseignements nouveaux sur les relations qui existent entre la formation des corps isomères et les conditions de leur origine, problème très-général et très-important qui se retrouve à chaque instant dans la chimie organique. Il a été possible, en effet, d'établir l'existence de plusieurs

séries de dérivés chlorés isomériques, selon que ces dérivés ont été préparés par substitution simple et directe, ou bien par élimination des éléments de l'acide chlorhydrique opérée dans des chlorures formésd'abord par addition.

I. — SUR LES DÉRIVÉS CHLORÉS DE LA BENZINE.

Bulletin de la Société chimique, t. IV, p. 241.

II. — DÉRIVÉS CHLORÉS DE LA BENZINE. — VARIATIONS RÉGULIÈRES ENTRE LEURS POINTS DE FUSION.

Comptes rendus, t. LXII, p. 635.

III. — SUR QUELQUES RELATIONS ENTRE LES POINTS DE FUSION, LES POINTS D'ÉBULLITION, LES DENSITÉS ET LES VOLUMES SPÉCIFIQUES.

Comptes rendus, t. LXIV, p. 911. — *Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. IX, p. 346.

IV. — SUR UNE SECONDE SÉRIE DES DÉRIVÉS DE LA BENZINE.

Bulletin de la Société chimique, t. IX, p. 346.

V. — RÉPONSE A UNE NOTE DE M. LESIMPLE.

Bulletin de la Société chimique, nouvelle série, t. X, p. 81.

VI. — RÉPONSE A UNE NOTE DE M. WICHELHANS.

Bulletin de la Société chimique, nouvelle série, t. XI, p. 1.

VII. — ACTION DU SODIUM SUR LA BENZINE BICHLORÉE.

Bulletin de la Société chimique, nouvelle série, t. XI, p. 2, et t. XV, p. 2.

VIII. — ACTION DE LA POTASSE ALCOOLIQUE SUR LA BENZINE MONOCHLORÉE.

Bulletin de la Société chimique, nouvelle série, t. XVII, p. 99.

IX. — SUR LES DEUX BENZINES QUINTICHLORÉES.

Bulletin de la Société chimique, t. XVIII, p. 531.

X. — RECHERCHES SUR LES DÉRIVÉS CHLORÉS DE LA BENZINE.

Thèse présentée à la Faculté des sciences de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques.

Annales de chimie et de physique, 4e série, t. XV, p. 186.

Dans cette thèse, se trouvent réunies toutes les observations relatées dans les notes précédentes ainsi qu'un grand nombre d'autres qui n'avaient point encore été publiées.

Les principaux résultats consignés dans ce mémoire, qui n'occupe pas moins de 162 pages des *Annales*, peuvent être résumés de la manière suivante, qui permet de reconnaître dans quel ordre d'idées les recherches ont été exécutées.

En premier lieu on indiquera quels sont les corps nouveaux qui ont été découverts, et ceux, peu connus auparavant, dont on a fait l'étude avec plus de détails.

Par l'action du chlorure d'iode sur la benzine, une première série de composés chloro-substitués de ce carbure a été préparée directement :

La benzine	monochlorée A.	$C^{12}H^{5}Cl$,
—	bichlorée A.	$C^{12}H^{4}Cl^{2}$,
—	trichlorée A.	$C^{12}H^{3}Cl^{3}$,
—	quadrichlorée A.	$C^{12}H^{2}Cl^{4}$,
—	quintichlorée A.	$C^{12}H^{5}Cl$,
—	hexachlorée ou perchlorée.	$C^{12}Cl^{6}$.

Ces corps ont donné, avec l'acide nitrique, les composés nitrochlorés suivants :

La benzine monochlorée	monotitrée (α). . .	$C^{12}H^4Cl(AzO^4)$,
— —	monotitrée (β). . .	$C^{12}H^4Cl(AzO^4)$,
— —	binitrée (α).	$C^{12}H^3Cl(AzO^4)^2$,
— —	binitrée (β).	$C^{12}H^3Cl(AzO^4)^2$,
— bichlorée	nitrée.	$C^{12}H^3Cl^2(AzO^4)$,
— —	binitrée (α).	$C^{12}H^2Cl^2(AzO^4)^2$,
— —	binitrée (β).	$C^{12}H^2Cl^2(AzO^4)^2$,
— trichlorée	nitrée.	$C^{12}H^2Cl^3(AzO^4)$,
— —	binitrée.	$C^{12}HCl^3(AzO^4)^2$,
— quadrichlorée	nitrée.	$C^{12}HCl^4(AzO^4)$,
— quintichlorée	nitrée.	$C^{12}Cl^5(AzO^4)$.

Enfin ces composés nitrés, réduits par l'hydrogène, ont été transformés en anilines chlorées et nitrochlorées qui ont été décrites dans un mémoire dont il sera question plus loin.

Tels sont les corps qui font partie de la série que l'on a désignée par la lettre A, pour la distinguer des séries isomériques.

D'autre part, l'action du chlore sur la benzine monochlorée A a fourni des chlorures par addition :

Le chlorure de benzine monochlorée.	$C^{12}H^5Cl,\ Cl^2$,
Le bichlorure — —	$C^{12}H^5Cl,\ Cl^4$,
Le trichlorure — —	$C^{12}H^5Cl,\ Cl^6$,
Le quadrichlorure de benzine monochlorée.	$C^{12}H^5Cl,\ Cl^8$,

qui, dédoublés par la potasse alcoolique, se sont transformés en une seconde série de benzines chlorées, isomériques avec les premières, et qui a été distinguée de celles-ci par la lettre B :

La benzine bichlorée B.	$C^{12}H^4Cl^2$,
— trichlorée B.	$C^{12}H^3Cl^3$,
— quadrichlorée B.	$C^{12}H^2Cl^4$,
— quintichlorée B.	$C^{12}HCl^5$,

En même temps que les corps de cette série, il se produit aussi en petite quantité les isomères A, lesquels proviennent du dédoublement de *chlorures de benzine monochlorée chlorés*, qui se sont formés par l'action du chlore en excès sur la benzine monochlorée. L'un de ces chlorures a été étudié, ainsi que son dédoublement par la potasse :

Le trichlorure de benzine monochlorée chloré. $C^{12}(H^4Cl)\,Cl,\ Cl^6$

De plus, les benzines bichlorée et trichlorée A, traitées de même par le chlore au soleil, ont fourni des *produits d'addition* analogues à ceux de la benzine monochlorée A, ce qui rend certaine la préparation d'autres séries de benzines chlorées que l'expérience jugera isomériques ou identiques avec les précédentes.

Enfin, en étudiant chacun des corps qui viennent d'être cités, il a été possible d'observer et de faire connaître la formation d'un grand nombre de composés inconnus jusqu'ici, mais qu'on a dû se borner à signaler.

— En deuxième lieu, on a établi l'identité, niée par quelques chimistes, de la *benzine monochlorée* et de *chlorure de phényle*, et, par suite, celle de leurs nombreux dérivés; puis l'identité de la *benzine trichlorée de Mitscherlich* avec celle obtenue par l'action du chlorure d'iode sur la benzine, en montrant que les différences observées sont dues à des impuretés du premier produit. Ajoutons que, dans un travail fait en commun avec M. Berthelot (voir page 12), on a montré l'identité de la *benzine perchlorée* et du corps connu jusqu'ici sous le nom de *chlorure de carbone de Julin*.

— En troisième lieu, et c'est là un point sur l'intérêt duquel il est peut-être permis d'insister, on a fait connaître, entre les benzines monochlorées nitrées A, des *relations de dimorphisme* d'un ordre entièrement nouveau et qui font entrevoir un genre tout particulier d'isomérie. On a vu, en effet, que l'une des deux benzines monochlorées binitrées, composé fort beau et susceptible d'être obtenu en cristaux limpides et volumineux, se transforme au contact de son isomère et prend la forme cristalline de celui-ci en donnant lieu à des phénomènes analogues à ceux que produit le soufre prismatique devenant en soufre octaédrique. Inversement, l'isomère stable étant liquéfié et refroidi dans certaines conditions, cristallise en prenant la forme instable. On peut même, en amorçant convenablement, faire cristalliser le composé simultanément sous ses deux formes. Tous ces faits sont observés analogues pour certains corps dimorphes. Mais il y a plus : les deux composés précédents peuvent donner naissance à deux anilines nitrochlorées différentes.

Quelques-uns de ces intéressants phénomènes ont été décrits récemment en Allemagne, sans cependant que les observations précédentes, antérieures d'une dizaine d'années, aient été citées.

— En dernier lieu, on a comparé entre elles les *propriétés physiques* des corps précédemment décrits.

On a montré, entre leurs points de fusion, des relations extrêmement nettes ; on a fait voir ainsi, pour la première fois, que la substitution fait varier d'une manière régulière la température de fusion des corps, et en même temps on a indiqué quelles sont les causes auxquelles on doit attribuer les insuccès de ce genre d'études, causes parmi lesquelles se place en premier lieu la diversité des séries isomériques auxquelles appartiennent les corps comparés.

Le rapprochement des *points d'ébullition* n'a pas conduit à des résultats moins précis. Il a confirmé en partie l'opinion générale, que la substitution élève à peu près régulièrement la température d'ébullition des corps. Mais de plus, il a montré un fait qui n'avait pas encore été signalé et qui s'observe cependant d'une manière très-générale : c'est la différence d'action que la substitution exerce sur les températures d'ébullition, suivant qu'elle porte sur le premier et le dernier équivalents d'hydrogène remplacés dans le carbure, ou sur des équivalents intermédiaires.

Enfin des rapprochements entre les densités, et mieux encore entre les volumes spécifiques déterminés aux diverses températures, ont conduit à des résultats corrélatifs de ceux qui se rapportent aux relations constatées entre les températures de fusion et d'ébullition. La comparaison de ces valeurs a permis d'établir quelques faits généraux, d'une part, sur les changements que la substitution apporte dans les volumes spécifiques, d'autre part, sur l'inexactitude de certaines conséquences que l'on a cru pouvoir tirer de rapprochements du même genre effectués aux points d'ébullition.

Ce quatrième ordre d'observation a un certain intérêt au point de vue de l'histoire de la substitution.

XI. — SUR LES ANILINES CHLORÉES.

Bulletin de la Société chimique, t. X, p. 178.

XII. — SUR LES ANILINES CHLORÉES.

Thèse présentée à l'École supérieure de pharmacie de Paris (7 janvier 1869).

Ce travail fait suite à celui dont il est question plus haut. On se bornera à rapporter ici ses conclusions.

« Dans le présent mémoire, j'ai indiqué comment, à l'aide d'une méthode générale très-simple et facilement applicable, on peut au moyen des benzines nitrochlorées et binitrochlorées de la série A préparer les anilines chlorées et nitrochlorées suivantes :

L'aniline monochlorée (α).	$C^{12}H^{6}ClAz$,
— monochlorée (β).	$C^{12}H^{6}ClAz$,
— monochlorée nitrée (α).	$C^{12}H^{5}(AzO^{4})ClAz$,
— monochlorée nitrée (β).	$C^{12}H^{5}(AzO^{4})ClAz$,
— bichlorée.	$C^{12}H^{5}Cl^{2}Az$,
— bichlorée nitrée (α).	$C^{12}H^{4}(AzO^{4})Cl^{2}Az$,
— bichlorée nitrée (β).	$C^{12}H^{4}(AzO^{4})Cl^{2}Az$,
— trichlorée.	$C^{12}H^{4}Cl^{3}Az$,
— tricblorée nitrée.	$C^{12}H^{3}(AzO^{4})Cl^{3}Az$,
— quadrichlorée.	$C^{12}H^{3}Cl^{4}Az$
— quintichlorée.	$C^{12}H^{2}Cl^{5}Az$.

A l'exception des trois premières, les anilines chlorées étaient à peine connues, quelques-unes même n'avaient jamais été préparées. Quant aux anilines chlorées nitrées, elles sont toutes décrites ici pour la première fois.

J'ai étudié un certain nombre de sels que forment les anilines précédentes avec les acides minéraux énergiques.

J'ai fait voir non-seulement que l'aniline trichlorée n'est pas dépourvue, comme on l'avait dit, de la propriété de s'unir aux acides, mais encore que cette propriété se retrouve, quoique à un degré

moindre, dans l'aniline quadrichlorée et même, jusqu'à un certain point, dans l'aniline quintichlorée. Ainsi se trouve établie plus exactement la décroissance des propriétés alcalines de l'aniline à mesure qu'on y remplace de l'hydrogène par du chlore.

Un autre fait intéressant ressort de mes recherches : la substitution de la molécule (AzO^4) à l'hydrogène dans les anilines chlorées, ne diminue pas sensiblement, et même parfois augmente (aniline trichlorée) l'énergie de leurs propriétés alcalines.

Enfin, j'ai montré par des rapprochements entre les températures d'ébullition des anilines chlorées, que ces températures varient suivant une loi analogue à celle que j'ai établie précédemment en étudiant les benzines chlorées. »

QUATRIÈME PARTIE

RECHERCHES SUR LA DISSYMÉTRIE MOLÉCULAIRE. SYNTHÈSE DE SUBSTANCES DOUÉES DU POUVOIR ROTATOIRE

Depuis l'époque où mon maître, M. Berthelot, écrivait la célèbre introduction de son livre, « *La chimie organique fondée sur la synthèse* », les travaux relatifs à la synthèse des principes immédiats naturels, ont donné des résultats véritablement merveilleux ; la production artificielle des principaux matériaux dont se composent les organismes des êtres vivants semble devoir être réalisée dans un temps relativement court. Il est cependant une propriété physique, le pouvoir rotatoire, propriété commune à un grand nombre de composés naturels, qui n'avait été retrouvée jusqu'à ces derniers temps dans aucun des produits synthétiques. D'après certaines idées émises en premier lieu par Biot, partagées par beaucoup de savants et assez généralement professées, on considérait, en effet, les substances douées du pouvoir rotatoire moléculaire comme produites seulement dans les organismes vivants et par des actions que la chimie serait impuissante à provoquer. Autrement dit, pour les composés doués du pouvoir rotatoire, composés extrêmement répandus dans les végétaux et dans les animaux, on persistait à admettre la diversité fondamentale des forces qui régissent les métamorphoses de la matière dans la nature minérale et dans la nature vivante ; en ce qui touche les substances actives sur la lumière polarisée, on tenait toujours pour vrai ce qu'écrivait Berzélius en 1849 : « Dans la nature vivante, les éléments paraissent obéir à des lois tout autres que dans la nature inorganique ; les produits qui résultent de

l'action réciproque de ces éléments diffèrent donc de ceux que présente la nature inorganique ». La synthèse d'un composé agissant sur la lumière polarisée constituait donc un problème important, tant au point de vue de la philosophie naturelle qu'à celui de la chimie biologique. Ce problème se trouve résolu par l'ensemble de travaux dont il s'agit ici.

I. — TRANSFORMATION DE L'ACIDE TARTRIQUE DROIT EN ACIDE RACÉMIQUE.

Bulletin de la Société chimique, nouvelle série, t. XVIII, p. 2, p. 201 et p. 530.

— *Comptes rendus*, t. LXXV, p. 439.

Les belles recherches de M. Pasteur ont établi qu'il existe quatre variétés d'acide tartrique, savoir : 1° l'acide tartrique du raisin, hémièdre et doué du pouvoir rotatoire à droite ; 2° l'acide tartrique gauche, hémièdre et doué du pouvoir rotatoire à gauche ; 3° l'acide racémique, combinaison optiquement neutre des deux acides actifs qu'il peut reproduire par son dédoublement ; 4° l'acide tartrique inactif, privé de pouvoir rotatoire comme le précédent, mais non dédoublable.

Le présent mémoire est relatif à la transformation de ces diverses variétés les unes dans les autres. On y fait connaître notamment une méthode simple et rapide permettant de changer l'acide tartrique ordinaire ou droit en acide racémique dédoublable et par suite en acide tartrique gauche. Elle consiste à soumettre ce corps additionné d'un peu d'eau à l'action d'une température de 175° pendant trente heures : dans des conditions indiquées on arrive à métamorphoser presque complètement l'acide droit. Cette réaction constitue la seule préparation régulière d'acide racémique aujourd'hui connue (1). On sait en effet que ce corps a été rencontré fortuitement dans certaines fabriques d'acide tartrique.

(1) Un échantillon considérable d'acide racémique ainsi préparé figurait à l'Exposition universelle de 1878.

II. — TRANSFORMATION RÉCIPROQUE DES ACIDES TARTRIQUE INACTIF ET RACÉMIQUE. — PRÉPARATION DE L'ACIDE TARTRIQUE INACTIF.

Comptes rendus, t. LXXV, p. 1769.

Sous l'influence de la chaleur, surtout à des températures inférieures à celle indiquée dans la précédente note, l'acide tartrique droit se transforme partiellement en acide inactif.

Dans les mêmes conditions l'acide racémique se transforme en acide inactif. Inversement l'acide inactif devient acide racémique. Dans un système formé d'acide racémique, d'acide tartrique inactif et d'eau, sous l'influence de la transformation réciproque des deux composés organiques, un équilibre s'établit, équilibre variable avec la température et la proportion d'eau : l'acide inactif devient surtout abondant entre 150° et 170°.

De ces faits il résulte un mode de préparation facile d'un corps resté jusqu'ici fort rare et par suite très-peu connu, l'acide tartrique inactif. Il suffit en effet de chauffer avec de l'eau de l'acide tartrique ordinaire vers 165° pour qu'après quarante-huit heures l'acide tartrique inactif abonde dans la liqueur. On le sépare en profitant de la grande solubilité de son sel acide de potassium, ses isomères donnant des bitartrates insolubles. L'étude détaillée de l'acide inactif, composé très-important au point de vue théorique, se trouve ainsi rendue possible. Entreprise en collaboration avec M. Damoiseau, elle se trouve aujourd'hui à peu près terminée.

Une autre conséquence est à indiquer. L'acide inactif pouvant se métamorphoser en racémique et par suite en acide tartrique droit et gauche, s'il était établi que ce corps fût bien *inactif par nature*, cette expérience réaliserait la production contestée de matières douées du pouvoir rotatoire, les acides droit et gauche, en partant d'une subtance inactive.

III. — SUR LA SYNTHÈSE DES MATIÈRES ORGANIQUES DOUÉES DU POUVOIR ROTATOIRE. — PRODUCTION DES ACIDES TARTRIQUES DROIT ET GAUCHE EN PARTANT DU GAZ OLÉFIANT.

Bulletin de la Société chimique, nouvelle série, t. XIX, p. 194; et en extrait: *Comptes rendus*, t. LXXVI, p. 286.

L'acide tartrique inactif qui, dans les expériences précédentes, donne naissance à l'acide racémique et par suite aux acides tartrique droit et gauche, provient lui-même de l'acide tartrique droit du raisin, c'est-à-dire d'un composé d'origine naturelle. On pourrait donc croire, jusqu'à un certain point, que le pouvoir rotatoire existe dans ce corps, mais qu'il s'y trouve en quelque sorte dissimulé, autrement dit, que l'acide tartrique inactif est une variété de l'acide racémique ou un corps à pouvoir rotatoire extrêmement faible.

D'autre part, en 1860, MM. Perkin et Duppa ont établi que l'acide succinique peut être transformé en acide tartrique : l'acide qu'ils avaient obtenu a été étudié par M. Pasteur et reconnu par lui comme un mélange des acides racémique et tartrique inactif. Mais les recherches des éminents chimistes anglais, quelque remarquables qu'elles soient, au point de vue chimique, ne résolvent cependant pas la question de production artificielle du pouvoir rotatoire. Elles ont été faites avec l'acide succinique ordinaire, qui provient, on le sait, de matières naturelles diverses. Le doute subsiste donc, comme dans le cas précédent; aussi, dès cette époque, M. Pasteur faisait-il les observations suivantes : « Il est raisonnable de se demander si l'acide « succinique est réellement inactif par nature. Ne serait-ce pas, et « notamment celui qui a servi à MM. Perkin et Duppa, un corps « inactif par compensation, auquel cas on comprendrait mieux sa « transformation en acide paratartrique? Enfin, l'on doit rechercher « si l'acide succinique employé par ces chimistes ne serait pas un « corps actif dont l'action sur la lumière polarisée serait très-faible « et difficile à mettre en évidence. » Pour résoudre la question ainsi posée, c'est-à-dire pour produire des corps doués du pouvoir

rotatoire en partant de corps qui en sont manifestement privés, il fallait donc répéter ces expériences en partant d'acide succinique obtenu lui même par synthèse totale.

« Or, peu de temps après la publication des expériences de MM. Perkin et Duppa, M. Maxwel Simpson a eu l'heureuse idée d'étendre aux composés polyatomiques les faits relatifs aux nitriles découverts par MM. Dumas, Malagutti et Le Blanc, et il a formé ainsi, entre autres synthèses remarquables, de l'acide succinique au moyen de l'éthylène par l'intermédiaire du cyanure d'éthylène. L'éthylène, d'ailleurs, peut-être obtenu facilement en partant de l'acétlène formé lui-même par l'union directe des éléments carbone et hydrogène, comme l'a montré M. Berthelot. Si donc on peut, en partant du gaz oléfiant, préparer de l'acide succinique et répéter ensuite avec lui les expériences de MM. Perkin et Duppa; si, de plus, l'acide tartrique obtenu est résoluble en deux acides optiquement actifs, la question sera complétement élucidée.

Les expériences qui ont permis d'atteindre ce but, font l'objet du présent mémoire.

Tout d'abord, il a été nécessaire de perfectionner les méthodes synthétiques indiquées plus haut et de les étudier assez soigneusement pour pouvoir les appliquer à la préparation de quantités notables de produits. Pour abréger, on dira seulement qu'après avoir préparé plusieurs centaines de grammes d'acide succinique en partant de l'éthylène, on l'a transformé en acide succinique bibromé, lequel a servi lui-même à préparer du tartrate de chaux synthétique. Ce tartrate de chaux est un mélange de racémate et d'acide tartrique inactif : on a isolé les acides qu'il contient, et l'inactif a été transformé en racémique par les méthodes indiquées. L'acide racémique ayant été mis sous forme de sel double de soude et d'ammoniaque, ce dernier a été séparé en ses composants : tartrates droit et gauche de soude et d'ammoniaque. Les deux sels ainsi obtenus possèdent le pouvoir rotatoire normal et fournissent des acides droit et gauche possédant les propriétés connues.

En résumé, l'acide racémique et l'acide tartrique inactif provenant

du gaz oléfiant, sont identiques avec les mêmes corps d'origine naturelle, et tous deux peuvent engendrer les acides droit et gauche, symétriques entre eux et doués du pouvoir rotatoire.

Ces faits me paraissent démontrer, en dehors de toute hypothèse, que le pouvoir rotatoire peut être créé sans l'intervention des phénomènes de la vie et au moyen de composés formés par la synthèse totale des éléments.

Ils me paraissent de plus résoudre définitivement une question capitale pour la chimie biologique.

IV. — RECHERCHES SUR L'ISOMÉRIE SYMÉTRIQUE ET SUR LES QUATRE ACIDES TARTRIQUES.

En commun avec M. Berthelot.

Comptes rendus, t. LXXVIII, p. 711.

On s'est proposé dans ces recherches de mesurer par les méthodes thermiques le travail qui s'accomplit dans la combinaison de l'acide tartrique droit avec l'acide tartrique gauche, pour constituer l'acide racémique; ces déterminations permettent, en effet, de décider diverses questions relatives à ces isomères intéressants.

V. — SUR LA PRODUCTION DE L'ACIDE RACÉMIQUE DANS LA FABRICATION DE L'ACIDE TARTRIQUE.

Journal de pharmacie et de chimie, 4e série, t. XXVI, p. 206,

et en extrait : *Comptes rendus*, t. LXXXV, p. 805.

Pendant longtemps l'origine de l'acide racémique qui se montre parfois dans les fabriques d'acide tartrique et disparaît ensuite, est restée mystérieuse. Une sorte d'enquête faite il y a vingt-cinq ans avait conduit à cette conclusion que les tartres de certains pays contiennent parfois de l'acide racémique et introduisent dès lors celui-ci dans les produits fabriqués.

On établit dans ce mémoire que l'acide racémique prend naissance dans les fabriques par l'action de la chaleur sur les solutions tartriques. Comme ces dernières ne sont pas généralement portées à des

températures très-élevées, l'acide inactif se forme en bien plus grande abondance encore, mais cet acide avait échappé aux observateurs à cause de sa solubilité. On établit de plus que la présence de l'alumine qui existe en grande quantité dans les liqueurs, peut, dans certaines conditions, favoriser singulièrement la transformation.

VI. — SUR LES TRANSFORMATIONS RÉCIPROQUES DES VARIÉTÉS OPTIQUES DE L'ACIDE CAMPHORIQUE. — PRODUCTION DES ACIDES CAMPHORIQUE GAUCHE, CAMPHORIQUE INACTIF ET PARACAMPHORIQUE.

Bulletin de la Société chimique, t. XIX, p. 290, 433 et 530.

Il a semblé intéressant de généraliser les connaissances acquises dans les études précédentes. Le présent travail a permis de constater que les diverses variétés optiques de l'acide camphorique reproduisent, et avec plus de facilité encore, les faits observés pour les acides tartriques. On a pu dès lors instituer des méthodes de préparation pour ces différents corps. De plus on a réussi à séparer l'acide paracamphorique en ses deux composants droit et gauche, et à reproduire ainsi artificiellement l'acide camphorique gauche dérivé du camphre de l'essence de matricaire.

SUR LES TRANSFORMATIONS RÉCIPROQUES DES ACIDES FUMARIQUE ET MALIQUE ET SUR LA PRÉPARATION DE L'ACIDE MALIQUE INACTIF.

(*Bulletin de la Société chimique*, nouvelle série, t. XXX, p. 147.)

L'acide malique ordinaire, additionné d'un peu d'eau et chauffé en vase clos à 180°, et mieux encore à des températures supérieures, 220° par exemple, se transforme en acide fumarique ; une petite proportion seulement d'acide malique subsiste quand l'action de la chaleur a été suffisamment prolongée, mais cet acide malique est devenu optiquement inactif. Cette réaction est tellement nette qu'elle permet de préparer très-facilement, et avec un rendement à peu près théorique, l'acide fumarique. Les produits étrangers qui prennent naissance simultanément sont peu abondants, et se séparent aisément.

Inversement, l'acide fumarique, chauffé en vase clos avec de l'eau vers 150°, se change en acide malique inactif, un équilibre s'établissant entre l'eau, l'acide fumarique et l'acide malique. La production de l'acide malique par fixation des éléments de l'eau sur l'acide fumarique est favorisée par la présence d'un excès d'eau. Cette transformation s'effectue également par l'ébullition des solutions aqueuses d'acide fumarique. L'acide malique ordinaire, chauffé avec de l'eau à des températures comprises entre 100° et 150°, donne un peu d'acide fumarique, mais surtout perd son pouvoir rotatoire et se change en acide inactif. L'acide malique du commerce est le plus souvent mélangé d'acide inactif, et parfois en quantité considérable ; ce corps a pris naissance par l'actiou de la chaleur sur les solutions de l'acide optiquement actif.

L'acide malique inactif, formé dans toutes les conditions indiquées ci-dessus, paraît identique, au moins pour la plus grande proportion, à l'acide inactif obtenu au moyen de l'acide aspartique inactif : la forme cristalline de son sel ammoniacal est conforme à la description de M. Pasteur. La préparation facile de cet acide permettra de décider la question de savoir s'il est inactif par nature ou inactif par compensation.

Une observation d'un autre ordre donne aux faits précédents un intérêt particulier. On a décrit, en Allemagne, un assez grand nombre de réactions produites sur l'acide fumarique à haute température par divers réactifs, en présence de l'eau et des liqueurs acides : il devient nécessaire tout au moins de mettre en doute certains résultats obtenus ; ces réactions doivent-elles être attribuées à l'acide fumarique ou à l'acide malique qu'il engendre dans ces conditions ?

PUBLICATIONS DIVERSES

DE

M. É. JUNGFLEISCH.

RECHERCHES SUR LES DÉRIVÉS CHLORÉS DE LA BENZINE.

Thèse pour le doctorat ès sciences (Gauthier-Villars). (Voir p. 20.)

RECHERCHES SUR LES ANILINES CHLORÉES.

Thèse de l'École de pharmacie. (Cusset et Ce.) (Voir p. 24.)

DES ALCOOLS MONOATOMIQUES ET POLYATOMIQUES.

Thèse pour le concours d'agrégation à l'École de pharmacie. (Cusset et Ce.)

SUR LES POUDRES NOUVELLES.

Conférences faites à l'École de pharmacie. (*Journal de pharmacie et de chimie*, 4e série, t. XIII, p. 66 et 204.)

Depuis 1869, M. Jungfleisch a été chargé par le Comité de rédaction du *Journal de pharmacie et de chimie*. de la *Revue des travaux de chimie publiés à l'étranger*. Depuis cette époque, c'est-à-dire depuis bientôt dix années, chaque numéro de ce journal contient un certain nombre d'articles de l'auteur sur des sujets divers. Cette revue est faite à un point de vue spécial, on s'efforce beaucoup moins d'y rendre compte des travaux publiés à l'étranger, aussitôt leur apparition, que de grouper ces travaux, de rapprocher les opinions contradictoires qui ont été émises, et de les discuter.

TITRES

DE

M. É. JUNGFLEISCH.

En 1874, la Section de physique et de chimie médicales de l'*Académie de médecine* a inscrit M. Jungfleisch en *deuxième ligne* sur la liste des candidats à une place vacante dans cette section.

En 1878, la Section de physiqne et chimie médicales de l'*Académie de médecine* a inscrit M. Jungfleisch *seul en deuxième ligne* sur la liste des candidats à une place vacante dans cette section.

1863. *Interne en pharmacie* des hopitaux de Paris.

1866. *Dispensé des droits universitaires* pour services rendus pendant l'épidémie cholérique (Service de M. le Dr Bernutz).

— *Licencié ès sciences physiques.*

1868. *Docteur ès sciences physiques.*

1869. *Préparateur des cours de chimie* à l'École de pharmacie.

— *Pharmacien de première classe.*

— *Agrégé de chimie* à l'École de pharmacie.

— *Chargé comme suppléant du cours de chimie organique* à l'École de pharmacie.

1871. *Conservateur des collections scientifiques* à l'École polytechnique.

1874. *Vice-président de la Société chimique* de Paris.

— *Directeur des travaux pratiques* de première année à l'École de pharmacie.

— *Répétiteur auxiliaire de chimie* à l'École polytechnique.

— *Chargé comme suppléant du cours de chimie organique* à l'École de pharmacie.

1875. *Idem.*

1876. *Idem.*

1877. *Répétiteur adjoint* à l'École polytechnique.

— *Professeur titulaire de chimie organique* à l'École de pharmacie.

1878. *Vice-président* de la Société chimique de Paris.

1879. *Président* de la Société chimique de Paris.

En 1877, M. Jungfleisch a été présenté en quatrième ligne comme candidat à l'Institut, par la section de chimie de l'*Académie des sciences*.

En 1878, il a été présenté en troisième ligne.

L'*Académie des sciences* a décerné à M. Jungfleisch le *prix Jecker* pour 1872, sur le rapport suivant de M. Cahours.

« La section de Chimie a décidé à l'unanimité que le prix de 1872 serait donné en entier à M. Jungfleisch pour ses importants travaux sur les benzines chlorées et les modifications que subit l'acide tartrique additionné de petites quantités d'eau dans des limites trés-rapprochées de température, travaux dont je vais donner une analyse sommaire.

« En dehors de différentes notes relatives à des sujets divers, M. Jungfleisch a publié plusieurs mémoires qni constituent deux séries de recherches de longue haleine dont l'importance ne saurait être contestée.

« 1° La première série, relative aux dérivés chlorés de la henzine, a été publiée pendant les années 1865, 1866, 1867 et 1868, puis réunie dans deux mémoires dout l'un est consacré plus spécialement aux dérivés chlorés et chloronitrés de la henzine, tandis que l'autre se rapporte aux anilines chlorées.

« Ces recherches tirent un intérêt tout particulier du point de vue auquel elles ont été entreprises. L'auteur n'a pas seulement eu pour hut de compléter l'histoire de la benzine, corps d'une importance fondamentale, puisqu'il est la hase de la série *aromatique*, il s'est surtout attaché à examiner dans une série de composés bien définis quant à leurs caractères et à leur origine divers prohlèmes généraux de philosophie chimique. Il s'est proposé de déterminer les relations

qui peuvent exister entre les propriétés physiques des corps et leur composition chimique, ce qui l'a conduit à des observations qui, étendues par lui à d'autres séries de composés, lui ont permis d'en établir le caractère de généralité.

« C'est ainsi qu'il a démontré que la substitution faisait varier d'une manière régulière la température de fusion des corps ; que dans la série de la benzine les composés résultant de la substitution du chlore aux équivalents pairs d'hydrogène fondaient à des températures variant régulièrement, mais suivant une loi différente de la loi que suivent les dérivés de substitution impairs.

« Il résulte de même de ces travaux et contrairement à l'opinion précédemment admise que, dans plusieurs groupes de corps très-variés comme constitution, la substitution d'un autre élément à l'hydrogène modifie d'une manière différente les points d'ébullition, suivant que cette substitution porte sur le premier et le dernier équivalent d'hydrogène remplacés dans le composé ou sur les équivalents intermédiaires.

« Il a pareillement établi des relations semblables en ce qui concerne les variations des densités et des volumes spécifiques.

« Il est d'ailleurs à remarquer que ces résultats n'ont été atteints qu'en restreignant méthodiquement le nombre des modes opératoires suivis pour la préparation des corps étudiés, afin de ne pas multiplier les complications dues à l'isomérie : il a été dès lors possible de rattacher les diverses séries d'isomères aux méthodes employées pour les produire.

« C'est d'ailleurs au même point de vue que s'est placé M. Jungfleisch pour étudier les anilines chlorées dont il a décrit la série complète. Il a vu de plus que, contrairement à ce qu'on avait avancé, la substitution poussée aussi loin que possible n'enlève pas complétement à ces composés leurs propriétés basiques.

« 2° Je vais aborder maintenant la seconde partie des travaux de

M. Jungfleisch qui nous ont révélé des faits d'une importance plus grande encore que les précédents.

« Durant le cours des années 1872 et 1873, M. Jungfleisch a publié divers mémoires qui forment en quelque sorte la suite des belles recherches de notre éminent confrère, M. Pasteur, sur la dissymétrie moléculaire. Les observations qu'ils renferment ont augmenté très-notablement nos connaissances relatives aux matières actives sur la lumière polarisée.

« Elles établissent, conformément aux expériences de Mitscherlich, que la chaleur est l'agent des transformations que peuvent subir les diverses variétés optiques d'un même corps, que ces transformations sont réciproques et donnent lieu à des équilibres constants pour des conditions données, mais variables avec ces conditions. Ce dernier point présente un intérêt tout particulier par les conséquences qu'il entraîne.

« L'auteur a été ainsi conduit à imaginer des méthodes qui permettent de se procurer en abondance les diverses variétés optiques d'un même corps au moyen de l'une d'entre elles.

« Mais il est un fait d'une importance capitale que M. Jungfleisch s'est attaché tout particulièrement à établir avec netteté : c'est le suivant. En partant de matières qu'on peut former de toutes pièces avec les éléments et indépendamment de toute action physiologique ; en prenant comme point de départ, par exemple, l'acide tartrique préparé par la méthode de MM. Perkin et Duppa, il a produit synthétiquement les acides tartrique droit et gauche, c'est-à-dire des corps doués du pouvoir rotatoire. Or la synthèse complète des corps doués d'une action plus ou moins énergique sur la lumière polarisée, synthèse d'une importance incontestable, puisqu'elle se rattache à la reproduction artificielle d'un grand nombre des composés qui constituent les êtres vivants, était généralement regardée comme impossible en dehors de l'intervention des phénomènes physiologiques.

« Il est d'ailleurs certain que ces faits, découverts en étudiant l'acide

tartrique, ne sont pas uniquement propres à cette substance, mais qu'ils possèdent un caractère général. En effet, en partant de l'acide camphorique droit dérivé du champhre des Laurinées, M. Jungfleisch a postérieurement obtenu un acide camphorique optiquement inactif, mais dédoublable en acides droit et gauche en même temps qu'un acide inactif et non dédoublable. L'acide gauche formé dans ces circonstances est identique avec celui qu'a préparé M. Chautard au moyen de l'essence de matricaire. En un mot, les diverses variétés optiques de l'acide camphorique reproduisent fidèlement les faits observés sur les acides tartriques, et dont on retrouverait à coup sûr, par une étude attentive, des analogies dans d'autres groupes de composés. »

FIN.

Paris. — Imprimerie Arnous de Rivière, rue Racine, 26